

ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА В СВЕРХПРОЧНЫХ МИКРОБАЛЛОНАХ

Н.Г. Басов, В.М. Дороготовцев, А.И. Исаков, Ю.А. Меркульев, А.И. Никитенко

Обсуждаются особенности заполнения водородом микробаллонов, хранение и извлечение водорода. Проводится сравнение с другими известными способами хранения водорода при его применении в качестве энергоносителя.

Водород необходим для металлургии и химической технологии, перспективен как энергоноситель в энергетике и транспорте. Однако большинство инженерных решений проблемы его использования сталкиваются с трудностями его хранения. Хранение водорода в конденсированном (в криостатах) или связанном (в металлгидридах) состоянии связано с энергетическими потерями, сложностью инженерной реализации и приводит к утяжелению всей топливной системы, а аварийные ситуации при хранении в криостатах чрезвычайно сложны для локализации.

Поэтому представляют интерес и другие, пока еще мало разработанные в инженерном плане, предложения по хранению водорода. Известны способы микрокапсулирования жидкостей и газов (типа фреонов) /1/. В микробаллоне (микрокапсуле), изготовленном из прочного материала /2,3/, можно хранить и сжатый водород. Долговременная прочность $[\sigma]_д$ материала микробаллона определит достижимое весовое содержание водорода по отношению к микробаллону, а газопроницаемость стенки K — время хранения и условия заполнения.

В случае сферической симметрии давление газа P в тонкостенной оболочке радиусом R и толщиной ΔR создает растягивающее напряжение

$$\sigma = RP/2\Delta R, \quad (1)$$

которое должно быть меньше напряжения разрушения $[\sigma]_д$. Относительное весовое содержание водорода в микробаллоне

$$\eta = \frac{R\rho_H(P)}{3\Delta R\rho_{об}}, \quad (2)$$

где $\rho_{об}$ — плотность материала оболочки; $\rho_H(P)$ — плотность водорода, которая нелинейно зависит от давления. $\rho_H(P)$ достигает плотности жидкого водорода $0,07 \text{ г/см}^3$ при $P \approx 2000 \text{ атм}$ при комнатной температуре и при $P \approx 500 \text{ атм}$ при температуре жидкого азота. Если $\gamma = [\sigma]_д/\rho_{об}$ — удельная прочность материала микробаллона, то из (1), (2) предельно достижимое значение η

$$\eta_{пр} = (2/3)\gamma\rho_H(P)/P. \quad (3)$$

По техническим соображениям для большинства применений эффективная плотность водорода (отношение веса водорода к объему контейнера-хранилища с учетом коэффициента заполнения объема сферами) должна быть не менее $0,2-0,5$ от плотности жидкого водорода, что соответствует давлению в микробаллоне $500-2000 \text{ атм}$. При заданном давлении соотношение (3) определяет связь между физическими свойствами водорода и материала оболочки и техническими параметрами способа хранения. Разработанные методы /2,3/ позволяют получать микробаллоны высокого качества из стекол и полимеров при $20 \text{ мкм} \leq R \leq 500 \text{ мкм}$ и $R/\Delta R \approx 20-100$. Задавая $\eta_{пр} = 0,3$ и $P = 1000 \text{ атм}$, из (1) — (3) получим, что в этом случае необходим материал с $[\sigma]_д = 225 \text{ кГ/мм}^2$. Такой и более высокой прочностью (до $500-700 \text{ кГ/мм}^2$) обладают тонкие волокна кварца, некоторых сортов стекол, стеклоуглерод и ряд полимеров. Тонкие двумер-

ные пленки из этих материалов (оболочки) сохраняют прочность, присущую волокнам. Заполнение микробаллона водородом происходит путем диффузии его через стенку и описывается экспоненциальным выражением с характерным временем

$$\tau = R\Delta R / 3KP_0, \quad (4)$$

где $P_0 = 1$ атм, если K выражено в $\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{с}$.

Возможность заполнения оболочек и хранения в них водорода основана на том факте, что для большинства веществ газопроницаемость быстро увеличивается с температурой

$$K = K_0 \exp(-E_k/kT), \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана, E_k — энергия активации.

Технически приемлемые времена хранения приводят к $\tau \geq 3 \cdot 10^7$ с, а время заполнения желательно иметь не более 10^4 с. Отсюда следуют условия на температуру хранения и заполнения и соответствующую газопроницаемость: $K < 10^{-12}$ $\text{см}^2 / \text{атм} \cdot \text{с}$ при хранении и $K > 10^{-9}$ $\text{см}^2 / \text{атм} \cdot \text{с}$ при заполнении. Нужными свойствами из прочных материалов обладают отдельные сорта стекол, а кварц и полимеры можно использовать для хранения водорода лишь при температуре жидкого азота.

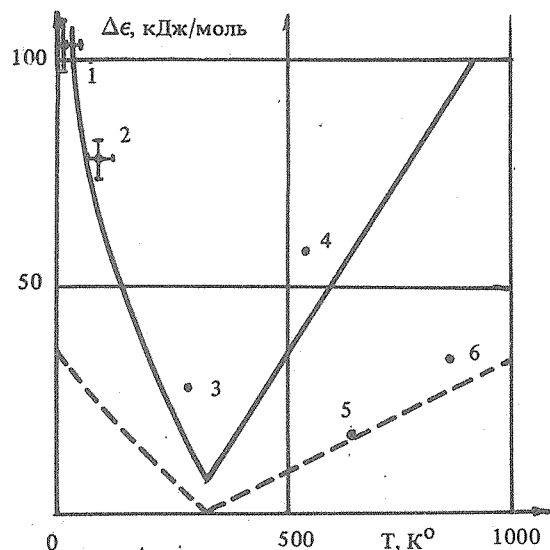


Рис. 1. Затраты энергии $\Delta\epsilon$ на заправку и извлечение водорода в различных системах хранения. Полная энергия: — — микробаллоны; 1 — криостат, 20,4 К; 2 — активированный уголь, 77 К; 3 — гидриды FeTi, LaNi₅; 4 — гидрид Mg₂Ni; 5 — CH₃OH + H₂O; 6 — разложение NH₃; - - - - энергия извлечения водорода из микробаллонов.

Температурная зависимость газопроницаемости определяет и энергетические затраты данного способа хранения. Для того, чтобы ввести газ в микробаллоны, необходимо поднять давление и нагреть газ и микробаллоны, т.е. затратить энергию, которую будем исчислять в относительных единицах $\Delta\epsilon/\epsilon$ ($\Delta\epsilon$ — энергия, которую нужно затратить для заполнения микробаллонов одним молем водорода; ϵ — энергия, выделяющаяся при сгорании одного моля). При заполнении полимерных микробаллонов при комнатной температуре и хранении при $T = 77$ К первоначальные потери энергии меньше, однако в процессе хранения имеются энергетические потери на поддержание низкой температуры. На рис. 1 приведены энергетические затраты на заполнение и извлечение водорода для способа его хранения в микробаллонах и ряда других известных способов [4]. Для стеклянных микробаллонов они довольно велики, поэтому предлагаемый способ не может быть дешевым.

К достоинствам предлагаемого метода можно отнести следующее:

1. Длительность хранения при минимальных потерях водорода (менее 5%) может достигать 30 лет.
2. Весовые характеристики могут быть в полтора — два раза лучше, чем при хранении в криостатах.

3. В топливе запасена, кроме химической, еще и упругая энергия, что по сравнению с криогенным способом хранения дает выигрыш в энерговыделении почти на 10%.
4. Микробаллоны легко транспортируются пневматическим способом, как сыпучие грузы или в смеси с жидким топливом.
5. Случайное разрушение одного микробаллона не приводит к повреждению остальных и нарушение герметичности сосуда с микробаллонами гораздо менее опасно, чем нарушение герметичности криостата.

Из проведенного рассмотрения следует вывод, что способ хранения водорода в микробаллонах применим в системах, где стоимость не является определяющим параметром, а важна длительность хранения и весовые характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М., Химия, 1980, с. 216.
2. Гамалий Е.Г. и др. Труды ФИАН, 94, 29 (1977).
3. Milevski J. V., Marsters R. A. J. Vac. Sci. Technol., 18 (3), 1279 (1981).
4. Шпильрайн Э. Э. и др. Введение в водородную энергетику. Под ред. В.А. Легасова, М., Энергоатомиздат, 1984.

Поступила в редакцию 25 ноября 1986 г.